



(21) 申请号 202280096137.4

(22) 申请日 2022.05.19

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2024.11.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2022/000286 2022.05.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/223065 JA 2023.11.23

(71) 申请人 日产自动车株式会社

地址 日本

申请人 雷诺两合公司

(72) 发明人 高田晴美 柴村龙士

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0562 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页 附图2页

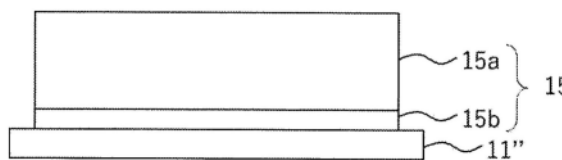
(54) 发明名称

二次电池

(57) 摘要

提供一种二次电池中可提高快速充电特性的手段。一种具备发电元件的二次电池,所述发电元件包含:在正极集电体的表面配置正极活性物质层而成的正极、负极、以及夹设于所述正极与所述负极之间且含有固体电解质的固体电解质层,所述正极活性物质层由第1层与第2层层叠而成,所述第1层与所述固体电解质层接触且含有正极活性物质、固体电解质及粘合剂,所述第2层与所述正极集电体接触且含有正极活性物质及粘合剂,相对于所述第1层中包含的全部固体成分100质量%,所述第1层中的固体电解质的含量为1质量%以上,相对于所述第2层中包含的全部固体成分100质量%,所述第2层中的固体电解质的含量为0质量%或超过0质量%且小于1质量%。

14



1. 一种二次电池,其具备发电元件,  
所述发电元件包含:  
在正极集电体的表面配置正极活性物质层而成的正极、  
负极、以及  
夹设于所述正极与所述负极之间且含有固体电解质的固体电解质层,  
所述正极活性物质层由第1层与第2层层叠而成,所述第1层与所述固体电解质层接触且含有正极活性物质、固体电解质及粘合剂,所述第2层与所述正极集电体接触且含有正极活性物质及粘合剂,  
相对于所述第1层中包含的全部固体成分100质量%,所述第1层中的固体电解质的含量为1质量%以上,  
相对于所述第2层中包含的全部固体成分100质量%,所述第2层中的固体电解质的含量为0质量%或超过0质量%且小于1质量%。
2. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,在所述第1层中,所述粘合剂含有纤维状粘合剂,  
使用扫描型电子显微镜观察所述第1层的截面时,观察图像中的所述纤维状粘合剂的面积占所述粘合剂的总面积的比例大于50%。
3. 根据权利要求2所述的二次电池,其中,所述纤维状粘合剂包含选自由聚四氟乙烯、羧甲基纤维素、聚环氧乙烷、聚乙烯醇及聚乙烯组成的组中的至少1种。
4. 根据权利要求2或3所述的二次电池,其中,在所述第2层中,所述粘合剂含有非纤维状粘合剂,  
使用扫描型电子显微镜观察所述第2层的截面时,观察图像中的所述非纤维状粘合剂的面积占所述粘合剂的总面积的比例大于50%。
5. 根据权利要求4所述的二次电池,其中,所述非纤维状粘合剂包含选自由苯乙烯/丁二烯橡胶、聚偏氟乙烯、乙基纤维素及丙烯酸系树脂组成的组中的至少1种。
6. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述第1层及所述第2层的至少一者还含有由纤维状碳形成的导电助剂。
7. 根据权利要求4所述的二次电池,其中,所述第1层及所述第2层这两者还含有由纤维状碳形成的导电助剂,所述纤维状粘合剂包含聚四氟乙烯,所述非纤维状粘合剂包含聚偏氟乙烯。
8. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,相对于所述第2层中包含的全部固体成分100质量%,所述第2层中的所述正极活性物质的含量超过50质量%。
9. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述第2层的厚度为0.1 $\mu\text{m}$ 以上且小于5 $\mu\text{m}$ 。
10. 根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,所述第1层的厚度为50 $\mu\text{m}$ 以上且120 $\mu\text{m}$ 以下。

## 二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种二次电池。

### 背景技术

[0002] 近年,为了应对地球温室效应,迫切期望二氧化碳排放量的降低。在汽车业界,由电动汽车(EV)、混合动力电动汽车(HEV)的引入而对二氧化碳排放量降低的期待很高,掌握这些的实用化的关键的电动机驱动用二次电池等非水电解质二次电池的开发正在积极进行。

[0003] 作为电动机驱动用二次电池,与用于移动电话、笔记本电脑等的民用锂二次电池相比需要具有极高的输出特性及高能量。因此,现实中所有的电池中具有最高理论能量的锂二次电池受到关注,目前正在快速开发。

[0004] 此处,目前通常普及的锂二次电池在电解质中使用可燃性的有机电解液。这样的液系锂二次电池中,对于漏液、短路、过充电等的安全对策比其他的电池更加严格。

[0005] 因此近年来,对于电解质使用氧化物系、硫化物系的固体电解质的全固态锂二次电池的研究开发正在积极进行。固体电解质是将在固体中可离子传导的离子导体作为主体而构成的材料。因此,在全固态锂二次电池中,像以往的液系锂二次电池那样由于可燃性的有机电解液而引起的各种问题原理上不会发生。此外,通常若使用高电位/大容量的正极材料、大容量的负极材料,则可实现电池的输出密度及能量密度的大幅提高。

[0006] 然而,在通常的全固态锂二次电池中,正极具有在正极集电体的表面配置正极活性物质层而成的构成。并且,正极活性物质层在正极活性物质的基础上,还包含用于使正极活性物质层中的锂离子传导性提高的固体电解质、用于使正极活性物质及固体电解质的颗粒之间粘结、使这些颗粒粘结于正极集电体的粘合剂。

[0007] 此处,国际公开第2020/241691号手册中,公开了一种全固态电池,其中,正极层(正极活性物质层)、负极层(负极活性物质层)及固体电解质层中的至少一种层包含颗粒状的第1粘合剂与非颗粒状的第2粘合剂。根据国际公开第2020/241691号手册,通过设为这样的构成,可提供循环特性良好的全固态电池。

### 发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 然而,根据本发明人等的研究,证明了在二次电池的正极活性物质层采用国际公开第2020/241691号手册中记载的技术时,存在应用了该正极活性物质层的二次电池中无法得到充分的快速充电特性的情况。

[0010] 因此,本发明以提供在二次电池中使快速充电特性提高的方法为目的。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 本发明人等为了解决上述问题进行了深入研究。其结果发现,通过在正极活性物质层中,将与正极集电体接触侧的表面部分中包含的固体电解质的量控制为特定的值以下,

可解决上述问题,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明的一个方式涉及一种具备发电元件的二次电池,所述发电元件包含:在正极集电体的表面配置正极活性物质层而成的正极、负极、以及夹设于所述正极与所述负极之间且含有固体电解质的固体电解质层。在该二次电池中,所述正极活性物质层由第1层与第2层层叠而成,所述第1层与所述固体电解质层接触且含有正极活性物质、固体电解质及粘合剂,所述第2层与所述正极集电体接触且含有正极活性物质及粘合剂。并且,相对于所述第1层中包含的全部固体成分100质量%,所述第1层中的固体电解质的含量为1质量%以上,相对于所述第2层中包含的全部固体成分100质量%,所述第2层中的固体电解质的含量为0质量%或超过0质量%且小于1质量%。

### 附图说明

[0014] 图1为表示作为本发明的一个实施方式的扁平层叠型的全固态锂二次电池的外观的立体图。

[0015] 图2为沿图1所示的2-2线的截面图。

[0016] 图3为示意性表示本发明的一个实施方式的正极的截面图。

[0017] 图4为表示支链状的纤维状粘合剂的一例的示意图。

### 具体实施方式

[0018] 本发明的一个方式涉及一种具备发电元件的二次电池,所述发电元件包含:在正极集电体的表面配置正极活性物质层而成的正极、负极、以及夹设于所述正极与所述负极之间且含有固体电解质的固体电解质层。在该二次电池中,所述正极活性物质层由第1层与第2层层叠而成,所述第1层与所述固体电解质层接触且含有正极活性物质、固体电解质及粘合剂,所述第2层与所述正极集电体接触且含有正极活性物质及粘合剂。并且,相对于所述第1层中包含的全部固体成分100质量%,所述第1层中的固体电解质的含量为1质量%以上,相对于所述第2层中包含的全部固体成分100质量%,所述第2层中的固体电解质的含量为0质量%或超过0质量%且小于1质量%。根据本方式,可在二次电池中使快速充电特性提高。

[0019] 以下,参照附图并对上述的本发明的实施方式进行说明,本发明的技术范围应基于权利要求的范围的记载而确定,不仅限于以下的方式。需要说明的是,附图的尺寸比率有根据说明放大、与实际的比率不同的情况。以下列举作为二次电池的一个方式的扁平层叠型(内部并联型)的全固态锂二次电池对本发明进行说明。

[0020] 图1为表示作为本发明的一个实施方式的扁平层叠型的全固态锂二次电池的外观的立体图。图2为沿图1所示的2-2线的截面图。通过设为层叠型,可将电池小型化且高容量化。需要说明的是,在本说明书中,列举图1及图2所示的扁平层叠型的非双极型全固态锂二次电池(以下,也简称为“层叠型电池”)进行详细说明。但是,从本方式的二次电池的内部的电连接方式(电极结构)来看,也可应用于非双极型(内部并联类型)电池及双极型(内部串联类型)电池中的任意者。

[0021] 如图1所示,层叠型电池10a具有长方形状的扁平形状,从其两侧部引出用于提取电力的负极集电板25、正极集电板27。发电元件21由层叠型电池10a的电池外装材料(层压

薄膜29) 包覆,其周围进行热熔接,发电元件21以在将负极集电板25及正极集电板27引出至外部的状态进行密封。

[0022] 需要说明的是,本方式的二次电池不限于层叠型的扁平形状的二次电池。在卷绕型的全固态锂二次电池中,可以为圆筒型形状的二次电池,也可以使这种圆筒型形状的二次电池变形而成为长方形状的扁平形状的二次电池等,没有特别限制。在上述圆筒型形状的二次电池中,可以使用层压薄膜作为其外装材料,也可以使用以往的圆筒罐(金属罐)等,没有特别限制。优选发电元件收纳在包含铝的层压薄膜的内部。通过该方式,可达成轻量化。

[0023] 此外,对于图1所示的集电板(25、27)的提取,没有特别限制。可以设为从相同边引出负极集电板25与正极集电板27的方式,也可以设为将负极集电板25与正极集电板27分成多个、从各边提取的方式等,对图1所示的二次电池没有限制。此外,在卷绕型的全固态锂二次电池中,变更为极耳,例如只要利用圆筒罐(金属罐)形成端子即可。

[0024] 如图2所示,本实施方式的层叠型电池10a具有以下结构:实际上进行充放电反应的扁平大致矩形的发电元件21被密封在作为电池外装材料的层压薄膜29的内部。此处,发电元件21具有由正极、固体电解质层17、以及负极层叠而成的构成。正极具有以下结构:在正极集电体11”的两面配置含有正极活性物质的正极活性物质层15。负极具有以下结构:在负极集电体11’的两面配置含有负极活性物质的负极活性物质层13。具体而言,以1个正极活性物质层15和与其相邻的负极活性物质层13夹着固体电解质层17而相对的方式依次层叠正极、固体电解质层及负极。由此,相邻的正极、固体电解质层及负极构成1个单电池层19。因此,也可以说图2所示的层叠型电池10a具有以下构成:通过多个单电池层19层叠且并联电连接而成的构成。此外,在层叠型电池10a中,由约束部件(加压部件)在发电元件21的层叠方向施加约束压力(未图示)。因此,发电元件21的体积保持不变。

[0025] 如图2所示,位于发电元件21的两个最外层的最外层负极集电体中,仅在任意单面配置负极活性物质层13,但也可以在两面设置活性物质层。即,不仅制成仅在单面设置活性物质层的最外层专用的集电体,也可以将在两面具有活性物质层的集电体直接作为最外层的集电体使用。

[0026] 负极集电体11’及正极集电体11”具有以下结构:分别安装与各电极(正极及负极)导通的负极集电板(极耳)25及正极集电板(极耳)27,并以夹于作为电池外装材料的层压薄膜29的端部的方式导出至层压薄膜29的外部。正极集电板27及负极集电板25可以分别介由根据需要的正极引线及负极引线(未图示),通过超声波焊接、电阻焊接等安装在各电极的正极集电体11”及负极集电体11’。

[0027] 图3为示意性表示本方式的正极的截面图。如图3所述,正极14具有在正极集电体11”的表面配置正极活性物质层15的结构。图3中虽未图示,但正极活性物质层15的与正极集电体11”不接触侧的露出面与固体电解质层17(参照图2)接触。正极活性物质层15具有由第1层15a与第2层15b层叠而成的构成,所述第1层15a与固体电解质层17接触且含有正极活性物质、固体电解质及粘合剂,所述第2层15b与正极集电体11”接触且含有正极活性物质及粘合剂。

[0028] 以下,对本方式的二次电池的主要构成构件进行说明。

[0029] [集电体]

[0030] 集电体(负极集电体11'及正极集电体11")具有介导电子从电极活性物质层移动的功能。对构成集电体的材料没有特别限制。作为集电体的构成材料,例如可采用金属、具有导电性的树脂。

[0031] 具体而言,作为金属,可列举出:铝、镍、铁、不锈钢、钛、铜等。除这些以外,也可以使用镍与铝的包层材料、铜与铝的包层材料等。此外,也可以为在金属表面覆盖铝而成的箔。其中,从电子传导性、电池工作电位、活性物质的密合性等观点出发,优选为铝、不锈钢、铜、镍。

[0032] 此外,作为后者的具有导电性的树脂,可列举出在导电性高分子材料、非导电性高分子材料中添加了根据需要的导电性填料而成的树脂。

[0033] 需要说明的是,集电体可以是由单独的材料形成的单层结构,或者也可以是适当组合由这些材料形成的层的层叠结构。从集电体的轻量化的观点出发,优选包含由至少具有导电性的树脂形成的导电性树脂层。此外,从切割单电池层间的锂离子的移动的观点出发,可以在集电体的一部分设置金属层。

[0034] [负极(负极活性物质层)]

[0035] 在图1及图2所示的实施方式的层叠型电池中,负极活性物质层13包含负极活性物质。作为负极活性物质的种类,没有特别限制,可列举出:碳材料、金属氧化物及金属活性物质。此外,作为负极活性物质,可以使用含有锂的金属。这样的负极活性物质只要是含有锂的活性物质则没有特别限定,除金属锂以外,还可列举出含锂合金。作为含锂合金,例如可列举出:Li与In、Al、Si、Sn、Mg、Au、Ag及Zn中的至少1种的合金。负极活性物质优选包含金属锂或含锂合金、硅系负极活性物质或锡系负极活性物质,特别优选包含金属锂或含锂合金。需要说明的是,负极活性物质使用金属锂或含锂合金时,本方式的二次电池可以是在充电过程中使作为负极活性物质的锂金属在负极集电体上析出的、所谓锂析出型二次电池。因此,在这种方式中,随着充电过程的进行而负极活性物质层的厚度变大,随着放电过程的进行而负极活性物质层的厚度变小。完全放电时负极活性物质层可以不存在,但根据情况,也可以在完全放电时配置一定程度的由锂金属形成的负极活性物质层。

[0036] 负极活性物质层中的负极活性物质的含量没有特别限定,例如,优选为40~99质量%的范围内,更优选为50~90质量%的范围内。

[0037] 负极活性物质层还优选包含固体电解质。通过负极活性物质层包含固体电解质,可使负极活性物质层的离子传导性提高。作为固体电解质,例如可列举出硫化物固体电解质、氧化物固体电解质,优选为硫化物固体电解质。需要说明的是,本说明书中,固体电解质是指,将在固体中可离子传导的离子导体作为主体构成的材料,特别是在常温(25℃)下的锂离子传导度为 $1 \times 10^{-5}$ S/cm以上的材料,该锂离子传导度优选为 $1 \times 10^{-4}$ S/cm以上。此处,离子传导度的值可通过交流阻抗法进行测定。

[0038] 作为硫化物固体电解质,例如可列举出:LiI-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>、LiI-Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、LiI-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、LiI-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、LiI-LiBr-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Li<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Li<sub>2</sub>O-LiI、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-LiI、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-LiBr、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-LiCl、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-LiI、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-LiI、Li<sub>2</sub>S-B<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-Z<sub>m</sub>S<sub>n</sub>(其中,m、n为正数,Z为Ge、Zn、Ga中的任意者)、Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>x</sub>MO<sub>y</sub>(其中,x、y为正数,M为P、Si、Ge、B、Al、Ga、In中的任意者)等。需要说明的是,“Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>”的记载意为使用包含Li<sub>2</sub>S及P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>的原

料组合物而成的硫化物固体电解质,对于其他的记载也是同样。

[0039] 硫化物固体电解质例如可以具有 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 骨架,可以具有 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨架,也可以具有 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 骨架。作为具有 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 骨架的硫化物固体电解质,例如可列举出: $\text{LiI-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 。此外,作为具有 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨架的硫化物固体电解质,例如可列举出称为LPS的 $\text{Li-P-S}$ 系固体电解质(例如, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ )。此外,作为硫化物固体电解质,例如,可以使用 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$  ( $x$ 满足 $0 < x < 1$ )表示的LGPS等。其中,活性物质层中包含的硫化物固体电解质优选为包含P元素的硫化物固体电解质,硫化物固体电解质更优选为以 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 为主成分的材料。硫化物固体电解质还可以含有卤素(F、Cl、Br、I)。优选的一个实施方式中,硫化物固体电解质包含 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (此处,X为Cl、Br或I,优选为Cl)。

[0040] 此外,在硫化物固体电解质为 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系的情况下, $\text{Li}_2\text{S}$ 及 $\text{P}_2\text{S}_5$ 的比例优选为以摩尔比计 $\text{Li}_2\text{S:P}_2\text{S}_5=50:50 \sim 100:0$ 的范围内,其中,优选为 $\text{Li}_2\text{S:P}_2\text{S}_5=70:30 \sim 80:20$ 。

[0041] 此外,硫化物固体电解质可以为硫化物玻璃,可以为结晶化硫化物玻璃,也可以为通过固相法得到的结晶材料。需要说明的是,硫化物玻璃例如可通过对原料组合物进行机械研磨(球磨等)而得到。此外,结晶化硫化物玻璃例如可通过将硫化物玻璃在结晶化温度以上的温度下进行热处理而得到。

[0042] 作为氧化物固体电解质,例如可列举出具有NASICON型结构的化合物等。作为具有NASICON型结构的化合物的一例,可列举出:通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ )表示的化合物(LAGP)、通式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ )表示的化合物(LATP)等。此外,作为氧化物固体电解质的其他例,可列举出: $\text{LiLaTiO}$  (例如, $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_3$ )、 $\text{LiPON}$  (例如, $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ )、 $\text{LiLaZrO}$  (例如, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ )等。

[0043] 作为固体电解质的形状,例如可列举出:正球状、椭圆球状等颗粒状、薄膜状等。在固体电解质为颗粒状的情况下,其平均粒径(D50)没有特别限定,优选为 $40\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $20\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。另一方面,平均粒径(D50)优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上。

[0044] 负极活性物质层中的固体电解质的含量例如优选为1~60质量%的范围内,更优选为10~50质量%的范围内。

[0045] 负极活性物质层在上述负极活性物质及固体电解质的基础上,还可以含有粘合剂及导电助剂中的至少1种。

[0046] 作为粘合剂,没有特别限定,例如可列举出:聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚偏氟乙烯(PVDF) (包含氢原子被其他卤素元素取代的化合物)、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚丁烯、聚醚腈、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、苯乙烯/丁二烯橡胶(SBR)、乙烯/丙烯/二烯共聚物、苯乙烯/丁二烯/苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物、苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物等热塑性高分子、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯/四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、乙烯/三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、聚氟乙烯(PVF)等氟树脂、偏氟乙烯-六氟丙烯系氟橡胶(VDF-HFP系氟橡胶)、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-HFP-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-五氟丙烯系氟橡胶(VDF-PFP系氟橡胶)、偏氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-PFP-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-PFMVE-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-三氟

氯乙烯系氟橡胶 (VDF-CTFE系氟橡胶) 等偏氟乙烯系氟橡胶、环氧树脂、羧甲基纤维素等。其中,更优选为聚酰亚胺、苯乙烯/丁二烯橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺。

[0047] 作为导电助剂,没有特别限制,例如可列举出:铝、不锈钢(SUS)、银、金、铜、钛等金属、包含这些金属的合金或金属氧化物;碳纤维(具体而言,气相沉积碳纤维(VGCF)、聚丙烯腈系碳纤维、沥青类碳纤维、人造丝系碳纤维、活性碳纤维等)、碳纳米管(CNT)、炭黑(具体而言,乙炔黑、科琴黑(注册商标)、炉黑、槽法炭黑、热灯黑等)等碳类,不限于这些。此外,在颗粒状的陶瓷材料、树脂材料的周围通过镀敷等涂布上述金属材料而得者也可作为导电助剂使用。这些导电助剂中,从电稳定性的观点出发,优选包含选自自由铝、不锈钢、银、金、铜、钛、及碳类组成的组中的至少1种,更优选包含选自自由铝、不锈钢、银、金、及碳类组成的组中的至少1种,进一步优选包含至少1种碳。这些导电助剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。导电助剂的电子传导率优选为 $1\text{S/m}$ 以上,更优选为 $1\times 10^2\text{S/m}$ 以上,进一步优选为 $1\times 10^4\text{S/m}$ 以上,进一步优选为 $1\times 10^5\text{S/m}$ 以上。导电助剂的电子传导率的上限值没有特别限制,通常为 $1\times 10^7\text{S/m}$ 以下。

[0048] 导电助剂的形状优选为颗粒状或纤维状。在导电助剂为颗粒状的情况下,颗粒的形状没有特别限定,可以为粉末状、球状、棒状、针状、板状、柱状、无定形状、鳞片状、纺锤状等任意的形状。

[0049] 导电助剂为颗粒状时的平均粒径(一次粒径)没有特别限定,从电池的电特性的观点出发,优选为 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 。需要说明的是,在本说明书中,“导电助剂的粒径”是指,导电助剂的轮廓线上的任意2点间的距离中最大的距离 $L$ 。作为“导电助剂的平均粒径”的值,使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等观察方法,采用作为几~几十个视野中观察到的颗粒的粒径的平均值算出的值。

[0050] 负极活性物质层包含导电助剂时,该负极活性物质层中的导电助剂的含量没有特别限制,相对于负极活性物质层的总质量,优选为 $0\sim 10\%$ ,更优选为 $2\sim 8\%$ ,进一步优选为 $4\sim 7\%$ 。若为这样的范围,则在负极活性物质层中可形成更牢固的电子传导通路,可有助于电池特性的有效提高。

[0051] 负极活性物质层的厚度根据目标的二次电池的构成而不同,例如优选为 $0.1\sim 1000\mu\text{m}$ 的范围内。

[0052] [固体电解质层]

[0053] 在图1及图2所示的实施方式的层叠型电池中,固体电解质层17夹设于正极活性物质层与负极活性物质层之间,且是必须含有固体电解质的层。

[0054] 对于固体电解质层中含有的固体电解质的具体方式,没有特别限制,可同样采用在负极活性物质层的栏中例示的固体电解质及其优选方式。根据情况,也可以组合使用除上述固体电解质以外的固体电解质。

[0055] 固体电解质层在上述固体电解质的基础上,还可以含有粘合剂。

[0056] 固体电解质层的厚度根据目标的锂二次电池的构成而不同,从可使电池的体积能量密度提高的观点出发,优选为 $600\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $500\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $400\mu\text{m}$ 以下。另一方面,对于固体电解质层的厚度的下限值,没有特别限制,优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上。

[0057] [正极活性物质层]

[0058] 在图1及图2所示的实施方式的层叠型电池中,正极活性物质层15必须含有固体电解质及粘合剂。并且,正极活性物质层15具有由第1层与第2层层叠而成的构成,所述第1层与固体电解质层17接触,所述第2层与负极活性物质层13接触。

[0059] (1) 第1层

[0060] 在正极活性物质层中,第1层以与固体电解质层接触的方式配置。第1层必须包含正极活性物质、固体电解质及粘合剂。

[0061] (正极活性物质)

[0062] 作为第1层中包含的正极活性物质的种类,没有特别限制,可列举出:LiCoO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiVO<sub>2</sub>、Li(Ni-Mn-Co)O<sub>2</sub>等层状岩盐型活性物质、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>等尖晶石型活性物质、LiFePO<sub>4</sub>、LiMnPO<sub>4</sub>等橄榄石型活性物质、Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>等含Si活性物质等。此外,作为除上述以外的氧化物活性物质,例如可列举出Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>。其中,优选使用含有锂与镍的复合氧化物,进一步优选使用Li(Ni-Mn-Co)O<sub>2</sub>及这些过渡金属的一部分被其他元素置换的氧化物(以下,也简称为“NMC复合氧化物”)。NMC复合氧化物具有锂原子层与过渡金属(Mn、Ni及Co有规则地配置)原子层夹着氧原子层交替堆积的层状结晶结构,过渡金属M的每1个原子包含1个Li原子,提取的Li量为尖晶石系锂锰氧化物的2倍,即供给能力成为2倍,能够保持高容量。

[0063] 如上所述,NMC复合氧化物也包含过渡金属元素的一部分被其他金属元素置换的复合氧化物。这种情况下,作为其他元素,可列举出:Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Cr、Fe、B、Ga、In、Si、Mo、Y、Sn、V、Cu、Ag、Zn等,优选为Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Cr,更优选为Ti、Zr、P、Al、Mg、Cr,从循环特性提高的观点出发,进一步优选为Ti、Zr、Al、Mg、Cr。

[0064] 进而,使用硫系正极活性物质也是优选的实施方式之一。作为硫系正极活性物质,可列举出有机硫化合物或无机硫化合物的颗粒或薄膜,只要是利用硫的氧化还原反应能在充电时释放锂离子、能在放电时吸储锂离子的物质即可。

[0065] 根据情况,可以组合使用2种以上的正极活性物质。需要说明的是,当然也可以使用除上述以外的正极活性物质。

[0066] 正极活性物质的形状例如可列举出:颗粒状(球状、纤维状)、薄膜状等。正极活性物质为颗粒形状时,其平均粒径(D<sub>50</sub>)例如优选为1nm~100μm的范围内,更优选为10nm~50μm的范围内,进一步优选为100nm~20μm的范围内,特别优选为1~20μm的范围内。需要说明的是,在本说明书中,平均粒径(D<sub>50</sub>)的值可通过激光衍射散射法进行测定。

[0067] 第1层中的正极活性物质的含量没有特别限定,相对于所述第1层中包含的全部固体成分100质量%,优选超过50质量%,更优选超过50质量%且为95质量%以下的范围内,进一步优选为60质量%以上且90质量%以下的范围内。

[0068] (固体电解质)

[0069] 作为第1层中包含的固体电解质的种类,没有特别限制,更优选包含硫化物固体电解质。对于硫化物固体电解质等固体电解质的具体方式及优选方式,可同样采用上述固体电解质层的栏中说明的方式。

[0070] 相对于第1层中包含的全部固体成分100质量%,第1层中的固体电解质的含量必须为1质量%以上。若第1层中的固体电解质的含量小于1质量%,则由于第1层的离子传导

性低,电池的内部电阻上升,恐怕无法得到充分的快速充电特性。第1层中的固体电解质的含量优选为1质量%以上且70质量%以下,更优选为5质量%以上且50质量%以下,进一步优选为10质量%以上且30质量%以下。若第1层中的固体电解质的含量为上述范围内,则可兼顾第1层的离子传导性与能量密度。

#### [0071] (粘合剂)

[0072] 作为第1层中包含的粘合剂的种类,没有特别限制,可同样采用上述负极活性物质层的栏中说明的粘合剂。其中,第1层中包含的粘合剂优选含有纤维状粘合剂。更详细而言,使用扫描型电子显微镜(SEM)观察第1层的截面时,观察图像中的纤维状粘合剂的面积占粘合剂的总面积的比例优选为大于50%,更优选为80%以上且100%以下,进一步优选为90%以上且100%以下,特别优选为95%以上且100%以下,最优选为100%。若第1层中的纤维状粘合剂的面积比例为上述范围内,则正极活性物质及固体电解质、以及任意包含的导电助剂的各颗粒之间的接触面积变大,因此电池的内部电阻保持较低,可更进一步提高快速充电特性。需要说明的是,在本说明书中,“层的截面”是指,沿二次电池的层叠方向切割该层时的截面(即,沿该层的厚度方向进行切割时的截面)。此外,在本说明书中,“纤维状粘合剂”是指,使用扫描型电子显微镜(SEM)观察正极活性物质层的截面时,在观察图像中由长宽比为10以上且最小费雷特直径为 $0.2\mu\text{m}$ 以下的纤维为主构成的粘合剂。需要说明的是,长宽比是指,通过将最大费雷特直径除以最小费雷特直径算出的值。最大费雷特直径是指,在用平行的2条直线夹持粘合剂的轮廓的情况下该直线间的最大距离,最小费雷特直径是指,在用平行的2条直线夹持粘合剂的轮廓的情况下该直线间的最小距离。某粘合剂由上述纤维“为主构成”是指,SEM观察图像中的上述纤维部分的面积占该粘合剂的总面积的比例为50%以上。1种纤维状粘合剂可包含长宽比为10以上、且最小费雷特直径为 $0.2\mu\text{m}$ 以下的除纤维以外的部分(长宽比小于10的部分或最小费雷特直径超过 $0.2\mu\text{m}$ 的部分)。但是,除纤维以外的部分的面积占SEM观察图像中的纤维状粘合剂的总面积的比例必须小于50%,优选为20%以下,更优选为10%以下,进一步优选为5%以下(下限值为0%)。纤维状粘合剂不仅包含仅由1条纤维构成的粘合剂,也包含具有2条以上纤维相互连接的构成的粘合剂。作为具有2条以上纤维相互连接的构成的粘合剂的具体形状,可列举出支链状、放射状及网格状、以及将这些进行组合的形状。

[0073] 此处,对于具有2条以上纤维相互连接的构成的粘合剂中的最大费雷特直径及最小费雷特直径的求法进行说明。图4为表示支链状的纤维状粘合剂的一例的示意图。图4所示的粘合剂30具有纤维X、纤维Y及纤维Z相互连接的构成。各线段表示连接纤维的宽度的中心(1/2宽度)的线、点A、点B及点C表示各线段的端部。需要说明的是,各线段的端部与纤维的端部一致。点D表示3条线段的交点。即,也可以说图4所示的粘合剂30具有从点A到点D的纤维X、从点B到点D的纤维Y、以及从点C到点D的纤维Z在点D结合的形状。图4所示的粘合剂30中的纤维X的最大费雷特直径定义为从点A到点D的距离。同样地,纤维Y的最大费雷特直径为从点B到点D的距离,纤维Z的最大费雷特直径为从点C到点D的距离。此外,纤维X的最小费雷特直径为用平行的2条直线夹持从点A到点D间的粘合剂(纤维)的轮廓的情况下该直线间的最小距离。对于纤维Y及纤维Z的最小费雷特直径也是同样。在图4所示的粘合剂30中,纤维Y及纤维Z是长宽比为10以上、且最小费雷特直径为 $0.2\mu\text{m}$ 以下的纤维,纤维X的长宽比小于10。但是,纤维X部分的面积占粘合剂30的总面积小于50%,因此,也可以说图4所示的

粘合剂是纤维状粘合剂。

[0074] 作为纤维状粘合剂的种类,只要是在正极活性物质层中具有上述形状的纤维状粘合剂,则没有特别限制,可适当使用通过施加剪切力而原纤化的粘合剂。作为这样可原纤化的粘合剂的种类,优选为聚四氟乙烯 (PTFE)、羧甲基纤维素、聚环氧乙烷、聚乙烯醇、聚乙烯,更优选为聚四氟乙烯 (PTFE)。通过使用这样的粘合剂,变得更好地兼顾粘结性与各颗粒之间的接触,因此可使快速充电特性进一步提高。纤维状粘合剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。需要说明的是,在本说明书中,对于粘合剂的化合物名的记载,不仅为该化合物名表示的化合物,也可包含末端或侧链的一部分被其他的取代基置换(修饰)的方式。在为末端或侧链的一部分被其他的取代基置换(修饰)的方式的情况下,末端或侧链被其他的取代基置换(修饰)的构成单元占所有构成单元100摩尔%的比例优选为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下。

[0075] (导电助剂)

[0076] 第1层可根据需要包含导电助剂。作为导电助剂的种类,没有特别限制,可同样采用上述负极活性物质层的栏中说明的导电助剂。其中,第1层中包含的导电助剂优选含有纤维状碳。需要说明的是,在本说明书中“纤维状碳”是指,使用扫描型电子显微镜 (SEM) 观察时,在观察图像中,长宽比为10以上、且最小费雷特直径为 $0.2\mu\text{m}$ 以下的导电性碳。如上所述,导电性碳的电子传导率优选为 $1\text{S/m}$ 以上,更优选为 $1\times 10^2\text{S/m}$ 以上,进一步优选为 $1\times 10^4\text{S/m}$ 以上,进一步优选为 $1\times 10^5\text{S/m}$ 以上。导电性碳的电子传导率的上限值没有特别限制,通常为 $1\times 10^7\text{S/m}$ 以下。

[0077] 作为纤维状碳的种类,只要是具有上述形状的纤维状碳,则没有特别限制,可列举出:碳纤维(碳纳米纤维)、石墨烯、碳纳米管(单层碳纳米管及多层碳纳米管)。其中,优选为碳纤维(碳纳米纤维)。纤维状碳可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0078] 纤维状碳占第1层中包含的导电助剂的总量100质量%的含量优选为大于50质量%,更优选为80%质量以上且100质量%以下,进一步优选为90质量%以上且100质量%以下,特别优选为95质量%以上且100质量%以下,最优选为100质量%。

[0079] 第1层的厚度根据目标的二次电池的构成而不同,优选为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $120\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $60\mu\text{m}$ 以上且 $100\mu\text{m}$ 以下。若第1层的厚度为上述范围内,则可确保充分的能量密度。

[0080] 第1层的制造方法没有特别限制,可适当参照公知的方法。对于包含纤维状粘合剂的第1层,对包含正极活性物质、固体电解质、可原纤化的粘合剂、根据需要添加的导电助剂(优选为纤维状碳)的混合物以适当的方法施加剪切力,使粘合剂原纤化。并且,通过将原纤化后的混合物成型为片状,可得到第1层。需要说明的是,上述混合物优选为实质上不含有液体成分的粉末状的混合物。相对于混合物100质量%,该混合物中的液体成分的含量优选为5质量%以下,更优选为3质量%以下,进一步优选为1质量%以下,更加优选为0.5质量%以下,特别优选为0.1质量%以下,最优选为0质量%。

[0081] (2) 第2层

[0082] 在正极活性物质层中,第2层以与正极集电体接触的方式配置。第2层必须包含正极活性物质及粘合剂。

[0083] (正极活性物质)

[0084] 作为第2层中包含的正极活性物质的种类,可同样采用在第1层的栏中例示的正极

活性物质及其优选方式。需要说明的是,第1层中包含的正极活性物质与第2层中包含的正极活性物质可以彼此相同,也可以不同,优选为彼此相同。

[0085] 第2层中的正极活性物质的含量没有特别限定,相对于所述第2层中包含的全部固体成分100质量%,优选超过50质量%,更优选超过50质量%且为95质量%以下的范围内,进一步优选为60质量%以上且90质量%以下的范围内。若第2层中的正极活性物质的含量为上述范围内,则可维持能量密度。

[0086] (粘合剂)

[0087] 作为第2层中包含的粘合剂的种类,没有特别限制,可同样采用在上述负极活性物质层的栏中说明的粘合剂。其中,第2层中包含的粘合剂优选含有非纤维状粘合剂。更详细而言,使用扫描型电子显微镜(SEM)观察第2层的截面时,观察图像中的非纤维状粘合剂的面积占粘合剂的总面积的比例优选为大于50%,更优选为80%以上且100%以下,进一步优选为90%以上且100%以下,特别优选为95%以上且100%以下,最优选为100%(即,纤维状粘合剂的面积比例优选为小于50%,更优选为0%以上且20%以下,进一步优选为0%以上且10%以下,特别优选为0%以上且5%以下,最优选为0%)。若第2层中的非纤维状粘合剂的面积比例为上述范围内,则第2层与正极集电体的密合性提高,可防止第2层从正极集电体剥离。其结果,电池的内部电阻保持较低、可更进一步使快速充电特性提高。需要说明的是,在本说明书中,“非纤维状粘合剂”是指,除上述“纤维状粘合剂”以外的粘合剂。即,在本说明书中,“非纤维状粘合剂”是指,使用扫描型电子显微镜(SEM)观察正极活性物质层的截面时,在观察图像中长宽比小于10、或最小费雷特直径大于 $0.2\mu\text{m}$ 的粘合剂。通过后述实施例中记载的方法进行是否为“非纤维状粘合剂”的判断、及算出“非纤维状粘合剂的面积比例”。

[0088] 作为非纤维状粘合剂的种类,只要是在正极活性物质层中具有上述形状的粘合剂,则没有特别限制,优选为苯乙烯/丁二烯橡胶(SBR)、聚偏氟乙烯(PVDF)、乙基纤维素、丙烯酸系树脂,更优选为聚偏氟乙烯(PVDF)。通过使用这样的粘合剂,可使第2层与正极集电体牢固地密合,因此可使快速充电特性进一步提高。非纤维状粘合剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。需要说明的是,如上所述,上述粘合剂可包含末端或侧链的一部分被其他取代基置换(修饰)的方式。

[0089] (导电助剂)

[0090] 第2层可包含根据需要的导电助剂。作为导电助剂的种类,没有特别限制,可同样采用上述负极活性物质层的栏中说明的导电助剂。其中,第2层中包含的导电助剂优选含有纤维状碳。作为导电助剂的种类,没有特别限制,可同样采用上述第1层的栏中说明的导电助剂。需要说明的是,第1层中包含的导电助剂(优选为纤维状碳)与第2层中包含的导电助剂(优选为纤维状碳)可以彼此相同,也可以不同,优选为彼此相同。

[0091] 纤维状碳占第2层中包含的导电助剂的总量100质量%的含量优选为大于50质量%,更优选为80质量%以上且100质量%以下,进一步优选为90质量%以上且100质量%以下,特别优选为95质量%以上且100质量%以下,最优选为100质量%。

[0092] (固体电解质)

[0093] 在本发明中,第2层具有以下特征:不包含固体电解质或即使包含的情况下也为极少量。更详细而言,相对于第2层中包含的全部固体成分100质量%,第2层中的固体电解质

的含量为0质量%或超过0质量%且小于1质量%。若第2层中包含的固体电解质的含量为1质量%以上,则有快速充电特性不充分的情况。认为是由于充电时正极集电体的电位上升时,在第2层的与正极集电体接触的固体电解质由于氧化而劣化,导致电池的内部电阻上升。由于这样的理由,相对于第2层中包含的全部固体成分100质量%,第2层中的固体电解质的含量优选为0质量%或超过0质量%且为0.5质量%以下,更优选为0质量%或超过0质量%且为0.1质量%以下,特别优选为0质量%。

[0094] 作为第2层包含固体电解质时的固体电解质的种类,没有特别限制,更优选包含硫化物固体电解质。对于硫化物固体电解质等固体电解质的具体方式及优选方式,可同样采用上述固体电解质层的栏中说明的固体电解质。需要说明的是,第1层中包含的固体电解质与第2层中包含的固体电解质可以彼此相同,也可以不同,优选为彼此相同。

[0095] 第2层的厚度优选为0.1 $\mu\text{m}$ 以上且小于5 $\mu\text{m}$ ,更优选为1 $\mu\text{m}$ 以上且4 $\mu\text{m}$ 以下。若第2层的厚度为0.1 $\mu\text{m}$ 以上,则可有效抑制固体电解质的劣化,因此可防止电池的内部电阻的上升。若第2层的厚度小于5 $\mu\text{m}$ ,则可维持能量密度。

[0096] 第2层的制造方法没有特别限制,可适当参照公知的方法。若列举一例,在正极活性物质、粘合剂、根据需要添加的导电助剂(优选为纤维状碳)及根据需要添加的固体电解质中适当添加分散介质从而制备浆料。通过将该浆料涂布在支撑体(例如,正极集电体)上,并去除分散介质,从而可得到第2层。若列举其他例,通过将包含正极活性物质、粘合剂、根据需要添加的导电助剂(优选为纤维状碳)及根据需要添加的固体电解质的混合物进行混炼后,成型为片状,从而可得到第2层。这种情况下,上述混合物优选实质上不含液体成分,混合物中的液体成分的含量的优选方式与上述第1层的制造中的混合物相同。

[0097] 在本方式的二次电池中,优选上述第1层及第2层的至少一者含有由纤维状碳形成的导电助剂,优选第1层及第2层这两者含有由纤维状碳形成的导电助剂。通过第1层和/或第2层含有作为导电助剂的纤维状碳,电池的内部电阻保持较低,可使快速充电特性更进一步提高。

[0098] 本方式的二次电池特别优选:在所述第1层中,所述粘合剂含有纤维状粘合剂、使用扫描型电子显微镜观察所述第1层的截面时,观察图像中的所述纤维状粘合剂的面积占所述粘合剂的面积的比例大于50%;在所述第2层中,所述粘合剂含有非纤维状粘合剂,使用扫描型电子显微镜观察所述第2层的截面时,观察图像中的所述非纤维状粘合剂的面积占所述粘合剂的面积的比例大于50%;所述第1层及所述第2层这两者还含有由纤维状碳形成的导电助剂,所述纤维状粘合剂包含聚四氟乙烯,所述非纤维状粘合剂包含聚偏氟乙烯。如后述实施例1所示,由于具有上述构成,发挥了特别优异的快速充电特性。

[0099] 需要说明的是,在本方式的二次电池中,正极活性物质层可在第1层与第2层之间包含1层或2层以上的其他层,优选将第1层与第2层邻接配置。

[0100] [正极集电板及负极集电板]

[0101] 构成集电板(25、27)的材料没有特别限制,可使用以往作为二次电池用的集电板使用的公知的高导电性材料。作为集电板的构成材料,例如优选为铝、铜、钛、镍、不锈钢(SUS)、以及这些的合金等金属材料。从轻量、耐腐蚀性、高导电性的观点出发。更优选为铝、铜,特别优选为铝。需要说明的是,正极集电板27与负极集电板25可以使用同一种材料,也可以使用不同材料。

[0102] [正极引线及负极引线]

[0103] 此外,虽然省略图示,但可以将集电体与集电板之间介由正极引线、负极引线来进行电连接。作为正极及负极引线的构成材料,可同样采用公知的锂二次电池中使用的材料。需要说明的是,从外装体取出的部分优选通过耐热绝缘性的热收缩管等进行覆盖,使得不会因与周围的设备、布线等接触而漏电从而对制品(例如汽车部件、特别是电子设备等)产生影响。

[0104] [电池外装材料]

[0105] 作为电池外装材料,除可使用公知的金属罐壳体以外,还可使用像图1及图2所示的那样可覆盖发电元件的、使用包含铝的层压薄膜29的袋状的壳体。对于该层压薄膜,例如可使用将PP、铝、尼龙以该顺序层叠而成的3层结构的层压薄膜等,对于这些没有任何限制。从高输出化、冷却性能优异、可适用于EV、HEV用的大型装置用电池的观点出发,层压薄膜是理想的。此外,由于能容易地调整从外部施加的对发电元件的组压,外装体更优选为包含铝的层压薄膜。

[0106] 本方式的层叠型电池由于具有多个单电池层并联的构成,因此是高容量、循环耐久性优异的电池。因此,本方式的层叠型电池可作为EV、HEV的驱动用电源而适当使用。

[0107] 以上,对本发明的二次电池的一个实施方式进行说明,本发明不仅限于上述实施方式中说明的构成,可基于权利要求的范围的记载进行适当变更。

[0108] 实施例

[0109] 以下,通过实施例对本发明进行更详细的说明。但是,本发明的技术范围不仅限于以下的实施例。需要说明的是,以下在手套箱内使用的器具及装置等事前进行了充分的干燥处理。

[0110] <评价用电池单元的制造例>

[0111] [实施例1]

[0112] (正极活性物质层的制造)

[0113] (1) 第1层的制造

[0114] 作为第1层的构成材料,准备作为正极活性物质的NMC复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、平均粒径(D50): $1\mu\text{m}$ )、作为固体电解质的硫银锗矿型硫化物固体电解质( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒径(D50): $0.2\mu\text{m}$ )、作为导电助剂的碳纳米纤维(CNF)(昭和电工株式会社制、VGCF(注册商标)、长宽比:60、平均纤维直径:约150nm、平均纤维长度:约 $9\mu\text{m}$ )、以及作为可原纤化的粘合剂的聚四氟乙烯(PTFE)。在露点 $-68^\circ\text{C}$ 以下的氩气气氛的手套箱内,将正极活性物质、固体电解质、导电助剂及粘合剂以成为79:16:3:2的质量比的方式进行称量,并用玛瑙乳钵进行混炼。确认粘合剂已原纤化后,将得到的混合物用手压辊成型为片状后,冲切成直径19mm的尺寸的圆形,从而得到厚度 $80\mu\text{m}$ 的第1层。

[0115] (2) 第2层的制造

[0116] 作为第2层的构成材料,准备作为正极活性物质的NMC复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、平均粒径(D50): $1\mu\text{m}$ )、作为导电助剂的碳纳米纤维(CNF)(昭和电工株式会社制、VGCF(注册商标)、长宽比:60、平均纤维直径:约150nm、平均纤维长度:约 $9\mu\text{m}$ )、以及作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVDF)。在露点 $-68^\circ\text{C}$ 以下的氩气气氛的手套箱内,将正极活性物质、导电助剂及粘合剂以成为79:19:2的质量比的方式进行称量,并用玛瑙乳钵进行混

炼。将得到的混合物用手压辊成型为片状后,冲切成直径19mm的尺寸的圆形,从而得到厚度3 $\mu$ m的第2层。

[0117] (固体电解质层的制造)

[0118] 在露点-68 $^{\circ}$ C以下的氩气气氛的手套箱内,将作为固体电解质的硫银锗矿型硫化物固体电解质(Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl)95质量份与粘合剂溶液(作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)5质量份溶解于作为溶剂的间三甲苯而成的溶液)进行混合,从而制备固体电解质浆料。将得到的固体电解质浆料用涂抹器涂布在作为支撑体的不锈钢箔的表面,并使其干燥后,冲切成直径25mm的尺寸的圆形,从而得到厚度40 $\mu$ m的固体电解质层。

[0119] (负极中间层的制造)

[0120] 将银纳米颗粒与炭黑的纳米颗粒以成为1:3的质量比的方式进行称量并混合。将得到的混合物5质量份添加到粘合剂溶液(将作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)0.5质量份溶解于作为溶剂的均三甲苯而成的溶液)并混合,从而制备负极中间层浆料。将得到的负极中间层浆料用涂抹器涂布在作为负极集电体的不锈钢箔的表面,并使其干燥后,冲切成直径21mm的尺寸的圆形,从而得到厚度10 $\mu$ m的负极中间层。

[0121] (评价用电池单元的制造)

[0122] 在作为正极集电体的铝箔(直径19mm的圆形)上依次重叠上述制造的第2层与第1层。并且,在第1层上,将上述制造的在不锈钢箔表面形成的固体电解质层利用冷等静压(CIP)以固体电解质层的露出面与第1层相对的方式进行转印。剥离与固体电解质层相邻的不锈钢箔后,在转印的固体电解质层上,将上述制造的在不锈钢箔(负极集电体)表面形成的负极中间层以负极中间层的露出面与固体电解质层相对的方式进行重叠,利用冷等静压(CIP)进行加压,从而得到评价用电池单元(锂析出型的全固态锂二次电池)。

[0123] [实施例2]

[0124] 在“(2)第2层的制造”中,除使用苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)代替聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘合剂以外,利用与实施例1同样的方法,制造本实施例的评价用电池单元。

[0125] [实施例3]

[0126] 在“(2)第2层的制造”中,除使用乙炔黑(Denka株式会社制、DENKA BLACK(注册商标)HS-100、平均一次粒径:36nm、长宽比小于10)代替碳纳米纤维(CNF)作为导电助剂以外,利用与实施例2同样的方法,制造本实施例的评价用电池单元。

[0127] [比较例1]

[0128] (正极活性物质层的制造)

[0129] 作为正极活性物质层的构成材料,准备作为正极活性物质的NMC复合氧化物(LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>、平均粒径(D50):1 $\mu$ m)、作为固体电解质的硫银锗矿型硫化物固体电解质(Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl、平均粒径(D50):0.2 $\mu$ m)、作为导电助剂的乙炔黑(Denka株式会社制、DENKA BLACK(注册商标)HS-100、平均一次粒径:36nm、长宽比小于10)、作为粘合剂的聚四氟乙烯(PTFE;可原纤化)及聚偏氟乙烯(PVDF)。在露点-68 $^{\circ}$ C以下的氩气气氛的手套箱内,将正极活性物质、固体电解质、导电助剂及粘合剂以成为79:16:3:2的质量比(PTFE及PVDF的质量比为1:1)的方式进行称量,并用玛瑙乳钵进行混炼。确认PTFE已原纤化后,将得到的混合物用手压辊成型为片状后,冲切成直径19mm的尺寸的圆形,从而得到厚度83 $\mu$ m的正极活性物质层。

[0130] 除使用上述得到的正极活性物质层以外,利用与实施例1同样的方法,制造本比较例的评价用电池单元。

[0131] [比较例2]

[0132] 在上述“(正极活性物质层的制造)”中,除不使用聚四氟乙烯(PTFE)而仅使用聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘合剂;将正极活性物质、固体电解质、导电助剂及粘合剂以成为79:16:3:2的质量比的方式进行称量,并用玛瑙乳钵进行混炼以外,利用与比较例1同样的方法,制造本比较例的评价用电池单元。

[0133] [比较例3]

[0134] 在上述“(正极活性物质层的制造)”中,除使用碳纳米纤维(CNF)(昭和电工株式会社制、VGCF(注册商标)、长宽比:60、平均纤维直径:约150nm、平均纤维长度:约9 $\mu$ m)代替乙炔黑作为导电助剂;不使用聚偏氟乙烯(PVDF)而仅使用聚四氟乙烯(PTFE)作为粘合剂;将正极活性物质、固体电解质、导电助剂及粘合剂以成为79:16:3:2的质量比的方式进行称量,并用玛瑙乳钵进行混炼以外。利用与比较例1同样的方法,制造本比较例的评价用电池单元。

[0135] [比较例4]

[0136] (正极活性物质层的制造)

[0137] (1)第1层的制造

[0138] 作为第1层的构成材料,准备作为正极活性物质的NMC复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、平均粒径(D50):1 $\mu$ m)、作为固体电解质的硫银锗矿型硫化物固体电解质( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒径(D50):0.2 $\mu$ m)、作为导电助剂的碳纳米纤维(CNF)(昭和电工株式会社制、VGCF(注册商标)、长宽比:60、平均纤维直径:约150nm、平均纤维长度:约9 $\mu$ m)、以及作为可原纤化的粘合剂的聚四氟乙烯(PTFE)。在露点-68 $^{\circ}\text{C}$ 以下的氩气气氛的手套箱内,将正极活性物质、固体电解质、导电助剂及粘合剂以成为79:16:3:2的质量比的方式进行称量,并用玛瑙乳钵进行混炼。确认粘合剂已原纤化后,将得到的混合物用手压辊成型为片状后,冲切成直径19mm的尺寸的圆形,从而得到厚度80 $\mu$ m的第1层。

[0139] (2)第2层的制造

[0140] 作为第2层的构成材料,准备作为正极活性物质的NMC复合氧化物( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、平均粒径(D50):1 $\mu$ m)、作为固体电解质的硫银锗矿型硫化物固体电解质( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒径(D50):0.2 $\mu$ m)、作为导电助剂的碳纳米纤维(CNF)(昭和电工株式会社制、VGCF(注册商标)、长宽比:60、平均纤维直径:约150nm、平均纤维长度:约9 $\mu$ m)、以及作为粘合剂的聚偏氟乙烯(PVDF)。在露点-68 $^{\circ}\text{C}$ 以下的氩气气氛的手套箱内,将正极活性物质、固体电解质、导电助剂及粘合剂以成为79:16:3:2的质量比的方式进行称量,并用玛瑙乳钵进行混炼。将得到的混合物用手压辊成型为片状后,冲切成直径19mm的尺寸的圆形,从而得到厚度3 $\mu$ m的第2层。

[0141] 除使用上述得到的正极活性物质层以外,利用与实施例1同样的方法,制造本比较例的评价用电池单元。

[0142] [比较例5]

[0143] 在上述“(正极活性物质层的制造)”中,除使用碳纳米纤维(CNF)(昭和电工株式会社制、VGCF(注册商标)、长宽比:60、平均纤维直径:约150nm、平均纤维长度:约9 $\mu$ m)代替乙

炔黑作为导电助剂以外,利用与比较例1同样的方法。制造本比较例的评价用电池单元。

[0144] [比较例6]

[0145] 在“(2)第2层的制造”中,除不使用正极活性物质作为第2层的构成材料以外,利用与实施例1同样的方法,制造本比较例的评价用电池单元。

[0146] <粘合剂形状的观察>

[0147] 从上述制造的评价用电池单元取出正极活性物质层,利用扫描型电子显微镜(SEM)观察第1层的截面。对于SEM图像中的各粘合剂,求出最大费雷特直径及最小费雷特直径。此外,将最大费雷特直径除以最小费雷特直径,算出长宽比。并且,通过确认长宽比为10以上、且最小费雷特直径为 $0.2\mu\text{m}$ 以下的纤维部分的面积占各粘合剂的总面积的比例是否大于50%,来判断各粘合剂为纤维状粘合剂或非纤维状粘合剂。对于10视野(各视野包含10个以上的粘合剂)的SEM图像进行该操作,观察图像中的纤维状粘合剂的面积占粘合剂的面积的比例以百分率算出。结果示于下述表1。

[0148] <快速充电特性的评价>

[0149] 将上述制造的评价用电池单元的正极集电体及负极集电体分别连接正极引线及负极引线,根据以下的充放电试验条件进行3次循环的充放电。此时,在评价用电池单元的层叠方向使用加压构件施加3MPa的约束压力并进行以下的充放电试验。

[0150] (充放电试验条件)

[0151] 1) 充放电条件

[0152] [电压范围]3.0~4.3V

[0153] [充电过程]CCCV(0.01C截止)

[0154] [放电过程]CC

[0155] [充放电倍率]0.1C或2C

[0156] (充放电后,分别暂停30分钟)

[0157] 2) 评价温度:298K(25°C)。

[0158] 评价用电池单元使用充放电试验机,在设定为上述评价温度的恒温槽中,在充电过程(在负极集电体上锂金属析出)中,设为恒定电流/恒定电压(CCCV)模式,以上述充放电倍率从3.0V充电至4.3V(0.01C截止)。然后,在放电过程(负极集电体上的锂金属溶解)中,设为恒定电流(CC)模式,以上述充放电倍率从4.3V放电至3.0V。此处,1C是指,若以该电流值充电1小时,则该电池恰好成为满充电(100%充电)状态的电流值。分别进行0.1C或2C下的充放电处理的3次循环。并且,算出第3次循环的充电容量(2C)与第3次循环的充电容量(0.1C)的比例,并评价快速充电特性。结果示于下述表1。

[0159] [表1]

[0160]

表 1

		正极活性物质层							快速充电特性 [20/0.1C]
构成	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	正极活性物质 的含量 (质量%)	固体电解质 的含量 (质量%)	导电助剂 的种类	粘合剂的种类	纤维状粘合剂 的面积比例 (%)			
实施例1	2层	80	79	16	CNF	PTFE	100	0.88	
	第1层								3
实施例2	2层	80	79	16	CNF	PTFE	100	0.86	
	第1层								3
实施例3	2层	80	79	16	CNF	PTFE	100	0.83	
	第1层								3
比较例1		1层	79	16	AB	PTFE+PVDF	50	0.71	
比较例2		1层	79	16	AB	PVDF	0	0.62	
比较例3		1层	79	16	CNF	PTFE	100	0.79	
比较例4	2层	80	79	16	CNF	PTFE	100	0.81	
	第1层								3
比较例5	1层	83	79	16	CNF	PTFE+PVDF	50	0.80	
	第1层								80
比较例6	2层	3	0	0	CNF	PVDF	0	0.80	
	第1层								80

[0161] 从表1所示的结果可知,根据本发明,可提高快速充电特性。比较例4的快速充电特性低的理由认为是,若第2层中的固体电解质的含量多,则充电时正极集电体的电位上升时,在第2层的与正极集电体接触的固体电解质由于氧化而劣化,电池的内部电阻上升。此外,比较例6的快速充电特性低的理由认为是,第2层的正极活性物质不存在时,充电时第2层的电位上升,在第1层的与第2层接触的固体电解质由于氧化而劣化,电池的内部电阻上

升。

[0162] 通过将实施例2与实施例3对比,表明由于第1层及第2层都包含纤维状碳作为导电助剂,快速充电特性更进一步提高。此外,通过将实施例1与实施例2对比,表明由于第1层包含聚四氟乙烯作为纤维状粘合剂、第2层包含聚偏氟乙烯作为非纤维状粘合剂,快速充电特性更进一步提高。

[0163] 附图标记说明

[0164] 10a、100层叠型电池、

[0165] 11' 负极集电体、

[0166] 11" 正极集电体、

[0167] 13负极活性物质层、

[0168] 14正极、

[0169] 15正极活性物质层、

[0170] 15a第1层、

[0171] 15b第2层、

[0172] 17固体电解质层、

[0173] 19单电池层、

[0174] 21发电元件、

[0175] 25负极集电板、

[0176] 27正极集电板、

[0177] 29层压薄膜、

[0178] 30纤维状粘合剂。

10a

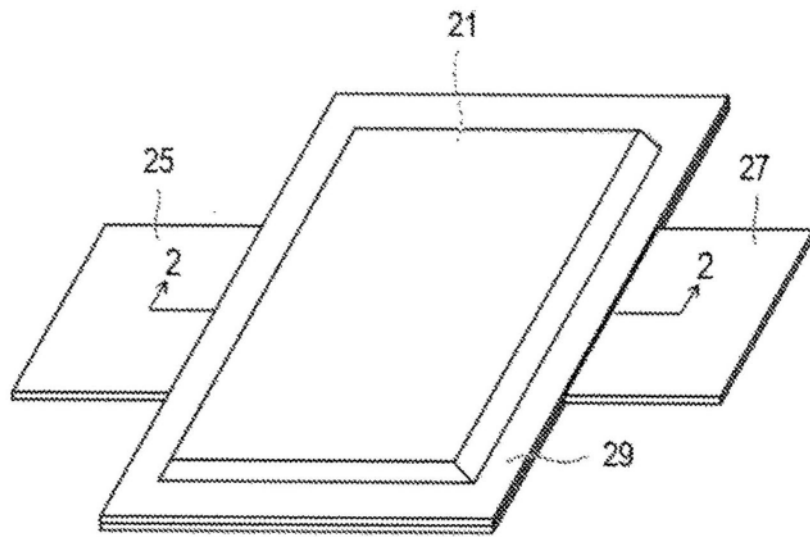


图1

10a

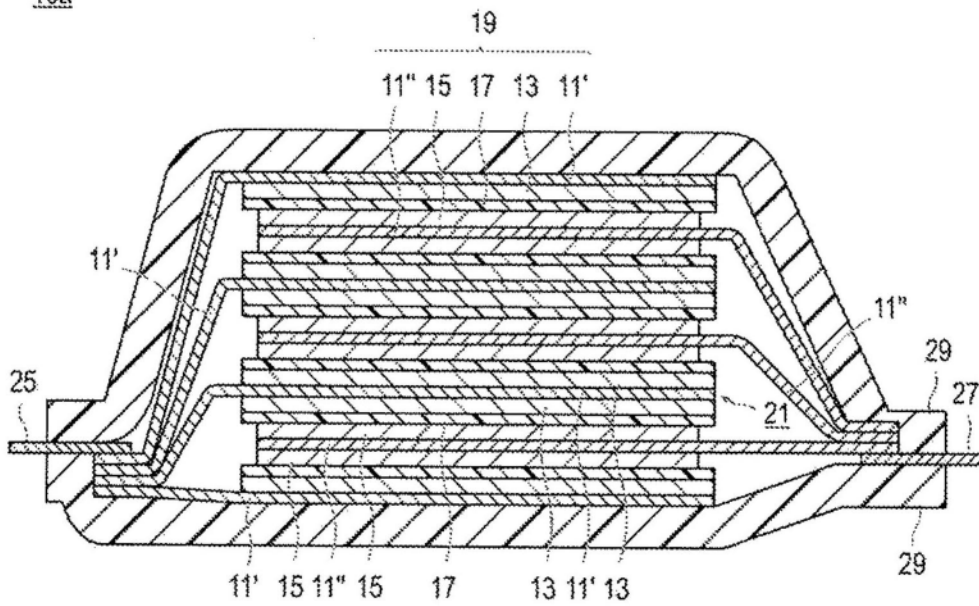


图2

14

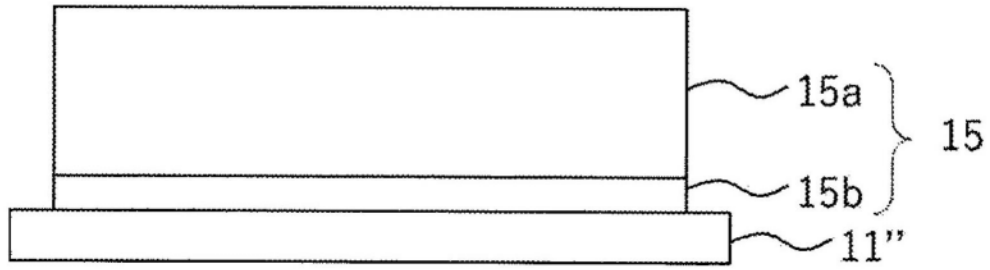


图3

30

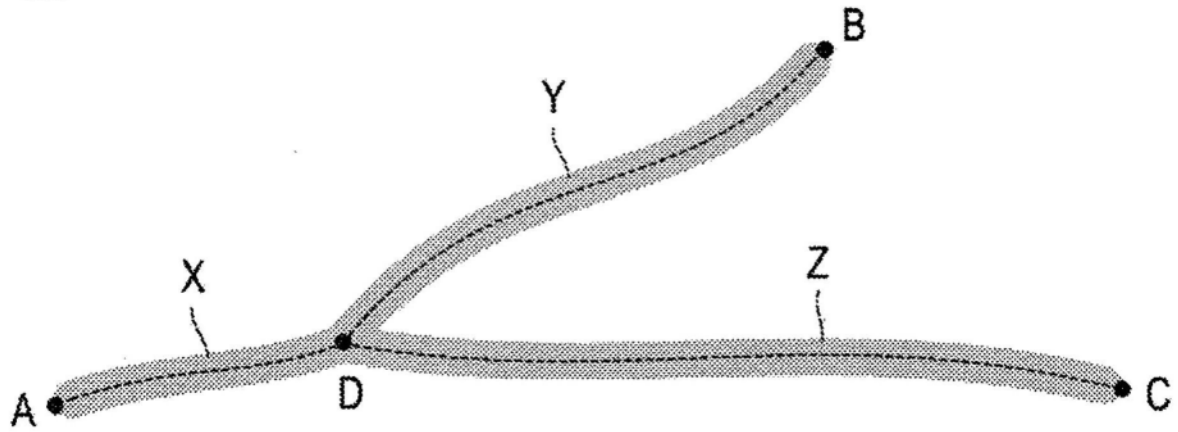


图4